

y)

**TYPE-II CHLOROGALLIUM PHTHALOCYANINE CRYSTAL, ITS PRODUCTION, ELECTRONIC PHOTORECEPTOR AND ELECTRONIC PHOTOGRAPHIC ARRANGEMENT****Publication number:** JP11172142**Publication date:** 1999-06-29**Inventor:** HONGO KAZUYA; TAKIMOTO HITOSHI; MIURA MASARU; AIDA MICHIO; GOSHIMA KOJI; YAHAGI KOICHI**Applicant:** FUJI XEROX CO LTD**Classification:****- International:** C09B67/50; G03G5/06; G03G15/02; C09B67/00; G03G5/06; G03G15/02; (IPC1-7): C09B67/50; G03G5/06; G03G15/02**- european:****Application number:** JP19970341447 19971211**Priority number(s):** JP19970341447 19971211**Report a data error here****Abstract of JP11172142**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject crystal for an electronic photoreceptor or the like, having excellent dispersibility in a resin dispersion and good electronic photographic characteristics, produced by a simple process and hardly causing cost increase by using type-I chlorogallium phthalocyanine crystal to enable the control of the sensitivity to be carried out in wide range.

**SOLUTION:** The objective crystal has the maximum absorption at 774-780 nm in an optical absorption spectrum,  $\geq 45 \text{ m}^2/\text{g}$  specific area measured by a BET method and  $\leq 0.10 \mu\text{m}$  volume average particle diameter. The crystal is obtained by milling type-I chlorogallium phthalocyanine crystals by a dry milling to provide fine particles, adding the obtained fine particular crystals into a solvent, carrying out a stirring treatment of the obtained mixture at a temperature of the solidifying point of the solvent to 30 deg.C, filtering the crystals dispersed in the solvent after the stirring treatment, carrying out the first drying treatment of the obtained crystals at  $\leq 90 \text{ deg.C}$  and further carrying out the second drying treatment of the treated crystals at 100-200 deg.C.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**This Page Blank (uspto)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-172142

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月29日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 9 B 67/50		C 0 9 B 67/50	Z
G 0 3 G 5/06	3 7 0	G 0 3 G 5/06	3 7 0
15/02	1 0 1	15/02	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平9-341447	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成9年(1997)12月11日	(72) 発明者	本郷 和哉 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	滝本 整 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	三浦 優 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中島 淳 (外3名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 II型クロロガリウムフタロシアニン結晶およびその製造方法、電子写真感光体、電子写真装置

(57) 【要約】

【課題】 感度の調整が広範囲で可能となり、樹脂分散液中の分散性に優れ、良好な電子写真特性を有し、製造工程が簡単で、コスト・アップすることのないフタロシアニン化合物およびその製造方法、さらにそれを用いた電子写真感光体および電子写真装置を提供すること。

【解決手段】 分光吸収スペクトルの774~780 nmに吸収極大を有することを特徴とするII型クロロガリウムフタロシアニン結晶およびその製造方法、さらにそれを用いた電子写真感光体および電子写真装置である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分光吸収スペクトルの774～780nmに吸収極大を有することを特徴とするII型クロロガリウムフタロシアニン結晶。

【請求項2】 BET法による比表面積が、45m<sup>2</sup>/g以上であることを特徴とする請求項1に記載のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶。

【請求項3】 体積平均粒径が、0.10μm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶。

【請求項4】 請求項1ないし3に記載のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶の製造方法であって、下記1)～5)の各工程からなることを特徴とするII型クロロガリウムフタロシアニン結晶の製造方法。

1) I型クロロガリウムフタロシアニン結晶を乾式粉碎により微粒化する微粒化工程

2) 微粒化された結晶を、溶剤に投入して、該溶剤の凝固点温度以上30℃以下の温度にて攪拌処理する攪拌処理工程

3) 攪拌処理後の溶剤中に分散した結晶を、ろ取り洗浄するろ過工程

4) ろ取された結晶を、90℃以下の温度で第1の乾燥処理を行う第1乾燥処理工程

5) 第1の乾燥処理がされた結晶を、100～200℃の温度で第2の乾燥処理を行う第2乾燥処理工程

【請求項5】 導電性支持体上に、電荷発生層および電荷輸送層を積層してなる電子写真感光体において、電荷発生層中に請求項1ないし3に記載のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項6】 電荷発生層が、請求項1ないし3に記載のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶および結着樹脂を溶媒に分散および溶解させた塗布液を用いて、導電性基体上、または、導電性基体上に形成された電荷輸送層上、に塗布することにより形成されたものであることを特徴とする請求項5に記載の電子写真感光体。

【請求項7】 塗布液中の固形分濃度が、5.0～10.0重量%であることを特徴とする請求項6に記載の電子写真感光体。

【請求項8】 電荷発生層の厚さが、0.10～0.50μmであることを特徴とする請求項5ないし7に記載の電子写真感光体。

【請求項9】 電子写真感光体と、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段と、該帯電された電子写真感光体を像様露光し、電子写真感光体表面に静電潜像を形成する露光手段と、該静電潜像を現像してトナー像を得る現像手段と、該トナー像を記録材に転写する転写手段と、を有する電子写真装置において、前記帯電手段が前記電子写真感光体に帯電部材を接触させて帯電させる構成であり、

前記電子写真感光体が、導電性支持体上に、電荷発生層および電荷輸送層を積層してなり、

前記電荷発生層中に請求項1ないし3に記載のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶を含有することを特徴とする電子写真装置。

【請求項10】 電荷発生層が、請求項1ないし3に記載のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶および結着樹脂を溶媒に分散および溶解させた塗布液を用いて、導電性基体上、または、導電性基体上に形成された電荷輸送層上、に塗布することにより形成されたものであることを特徴とする請求項9に記載の電子写真装置。

【請求項11】 塗布液中の固形分濃度が、5.0～10.0重量%であることを特徴とする請求項10に記載の電子写真装置。

【請求項12】 電荷発生層の厚さが、0.10～0.50μmであることを特徴とする請求項9ないし11に記載の電子写真装置。

【請求項13】 帯電手段において、直流電圧および/または交流電圧を電子写真感光体に印加することを特徴とする請求項9ないし12に記載の電子写真装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電荷発生材料として好適なII型クロロガリウムフタロシアニンおよびその製造方法に関し、さらにこれを用いた電子写真感光体および電子写真装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】フタロシアニン化合物は、機能材料としてさまざまな分野で活用されており、青色又は緑色系の顔料、染料として用いられるほか、電子写真感光体、光ディスク、太陽電池、センサー、脱臭剤、抗菌剤、非線形光学材料等、幅広い分野で活発に研究開発が行われている。特に、電子写真感光体に用いられるフタロシアニン化合物は、感光波長領域を近赤外線半導体レーザーの波長まで広げ、高い感度を有するものも既に実用化されており、レーザー・プリンターやフルカラー複写機等のデジタル記録用感光体の電荷発生材料として、その結晶型と電子写真特性を中心に、多くの報告がなされている。

【0003】一般に、フタロシアニン化合物は、製造方法、処理方法の違いにより、幾つかの結晶型を示し、この結晶型の違いがフタロシアニン化合物の光電変換特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。フタロシアニン化合物の結晶型については、例えば、銅フタロシアニンについてみると、安定型のβ型以外に、α、ε、χ、γ、δ等の結晶型が知られており、これらの結晶型は、機械的歪力、硫酸処理、有機溶剤処理および熱処理等により相互に転移が可能であることが知られている

(例えば米国特許第2,770,629号、3,160,635号、同第3,708,292号および同3,

357, 989号明細書)。また、無金属フタロシアニンでは、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\epsilon$ 、 $\delta$ およびX等の結晶型が知られている。さらに、ガリウムフタロシアニンについても、その結晶型と電子写真特性についての報告がなされており、1994年日本化学会第67回春季年会講演予稿集1B404および特開平5-98181号公報には、CuK $\alpha$ 特性X線に対するブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の少なくとも $7.4^\circ$ 、 $16.6^\circ$ 、 $25.5^\circ$ および $28.3^\circ$ に回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶(本発明において、このような結晶を「II型クロロガリウムフタロシアニン結晶」という場合がある。)およびそれを用いた電子写真感光体が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】一般に、フタロシアニン化合物を電荷発生材料として用いる電子写真感光体の感度は、使用するフタロシアニン化合物によりほぼ確定してしまうため、電子写真感光体の設計の際には、電子写真プロセスが要求する感度に見合ったフタロシアニン化合物の選択が必要となる。しかしながら、場合によっては、電子写真プロセスの要求感度と電子写真感光体の感度が必ずしも一致せず、細線の太りや細り、又はかぶりの問題を発生する場合があります。高品位な画像形成を達成するためには、電荷発生材料の選択に制限があった。

【0005】さらに、オフィスや個人ユーザー向けの小型レーザー・プリンターや、高解像度が要求されるフルカラー複写機用の電子写真感光体は、高感度の電子写真感光体を用いた場合、解像度の低下や、中間調の再現性が悪化するといった問題を有しているため、高感度のフタロシアニン化合物をそのまま電荷発生材料として使用するには実用上問題があった。

【0006】電子写真感光体を所望の感度に調整するためには、例えば電荷発生材料を樹脂分散系で用いる場合、使用する結着樹脂や溶剤を変更する方法が知られているが、結着樹脂や溶剤は、感光体の構成上または生産上の制約を受け、使用できるものが限定されるため、実際に要求された感度に調整することは難しい。また、感光体が電荷発生層と電荷輸送層からなる積層型感光体においては、電荷発生層の膜厚をコントロールして感度調整する方法が知られているが、高感度のフタロシアニン化合物を用いた場合は、膜厚を薄くしなければならないため、微妙な膜厚のばらつきが生じて濃度むらの原因となり、特にフルカラーの複写機やプリンターで写真画像を出力した場合には、4色の現像剤により濃度ムラが強調されるため、致命的な画質欠陥になるという問題を有していた。また、低感度のフタロシアニン化合物を用いた場合には、逆に膜厚を厚くしなければならず、厚膜化によって暗減衰が増加したり、かぶり状の画質欠陥が生じるという問題があった。

【0007】さらに、従来のコロナ帯電方式に代わっ

て、オゾンや窒素酸化物の発生を抑えたクリーンな方法として、帯電部材を直接電子写真感光体に当接させ帯電させる接触帯電方式が提案されており(特開昭57-178267号公報、特開昭58-40566号公報等)、この帯電部材を使用して直流電圧に交流電圧を重ねさせた電圧をかけ、電子写真感光体に電圧を印加するのが一般的となっている(特開昭63-149668号公報)。

【0008】しかし、暗部電位部分を非現像部とし明部電位部分を現像部とする反転現像プロセスで使用する場合、電荷発生層の膜厚が薄すぎると、プリント時に光が当たった部分(プリント部)の感度が低下して、その次のプリント時に全面画像を取ると、前のプリント部がメモリーされて白く浮き出るネガ・ゴースト現象が出やすくなる。逆に電荷発生層の膜厚が厚すぎると、プリント時に光が当たった部分の感度が上昇して、その次のプリント時に全面画像を取ると前のプリント部がメモリーされて黒く浮き出るポジ・ゴースト現象が出やすいという欠点を有していた。

【0009】一方、複数のフタロシアニン化合物を混合して用いることによって、感度調整を行うことも報告されている。例えば、特開昭62-27227号公報には、 $\alpha$ 型および $\beta$ 型チタニルフタロシアニン結晶を用いることが、また特開平2-183261号公報には、ブラッグ角( $2\theta$ )= $7.6^\circ$ 、 $10.2^\circ$ 、 $12.6^\circ$ 、 $13.2^\circ$ 、 $15.2^\circ$ 、 $16.2^\circ$ 、 $18.4^\circ$ 、 $22.5^\circ$ 、 $24.2^\circ$ 、 $25.4^\circ$ および $28.7^\circ$ に回折ピークを有するチタニルフタロシアニン結晶と $27.3^\circ$ にピークを有するチタニルフタロシアニン結晶とを混合することが記載されており、異なる結晶型のチタニルフタロシアニンを混合し、その混合比率を変化させてその感度を調整することが知られている。また、特開平2-280169号公報には、チタニルフタロシアニン結晶に無金属フタロシアニン結晶、銅フタロシアニン結晶等の複数のフタロシアニン化合物を混合し、感度を調整することが示されている。

【0010】しかしながら、上記の例で示される電子写真感光体は、感度調整範囲が必ずしも十分ではなく、粒径や分散性の異なるフタロシアニン化合物が混在することによって、樹脂分散系で使用する際に、分散性の低下や白点または黒点状の画質欠陥が発生する等の問題があった。又、製造工程が複雑化したり、コスト・アップするといった問題を有していた。

【0011】本発明は、従来技術の上記のような問題点を解消するためになされたものである。すなわち、本発明の目的は、感度の調整が広範囲で可能となり、樹脂分散液中の分散性に優れ、良好な電子写真特性を有し、製造工程が簡単で、コスト・アップすることのないフタロシアニン化合物およびその製造方法を提供することにある。また、本発明の目的は、接触帯電により直流電圧を

電子写真感光体に印加する手段を有する電子写真装置において、ゴースト等の画質欠陥のない鮮明な画質の画像が得られるように、電子写真感光体の感度を電子写真プロセスの要求感度に合わせることが可能な電子写真装置を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、電荷発生層にCuK $\alpha$ 特性X線に対するブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の少なくとも $7.4^\circ$ 、 $16.6^\circ$ 、 $25.5^\circ$ および $28.3^\circ$ に回折ピークを有し、かつ分光吸収スペクトルの $774 \sim 780 \text{ nm}$ に吸収極大を有するクロロガリウムフタロシアニン結晶を含有させた電子写真感光体が、電子写真プロセスの要求感度に適合させることを可能にして、樹脂分散液中の分散性や保管安定性を損なうことなく、安定した電子写真特性を与えることを確認し、本発明を完成した。

【0013】すなわち、本発明は、

(1) 分光吸収スペクトルの $774 \sim 780 \text{ nm}$ に吸収極大を有することを特徴とするII型クロロガリウムフタロシアニン結晶である。

(2) BET法による比表面積が、 $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする(1に記載のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶である。

(3) 体積平均粒径が、 $0.10 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする(1)または(2)に記載のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶である。

【0014】(4) (1)ないし(3)に記載のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶の製造方法であって、下記1)～5)の各工程からなることを特徴とするII型クロロガリウムフタロシアニン結晶の製造方法である。

1) I型クロロガリウムフタロシアニン結晶を乾式粉碎により微粒化する微粒化工程

2) 微粒化された結晶を、溶剤に投入して、該溶剤の凝固点温度以上 $30^\circ\text{C}$ 以下の温度にて攪拌処理する攪拌処理工程

3) 攪拌処理後の溶剤中に分散した結晶を、ろ取り洗浄するろ過工程

4) ろ取された結晶を、 $90^\circ\text{C}$ 以下の温度で第1の乾燥処理を行う第1乾燥処理工程

5) 第1の乾燥処理がされた結晶を、 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で第2の乾燥処理を行う第2乾燥処理工程

【0015】(5) 導電性支持体上に、電荷発生層および電荷輸送層を積層してなる電子写真感光体において、電荷発生層中に(1)ないし(3)に記載のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶を含有することを特徴とする電子写真感光体である。

(6) 電荷発生層が、(1)ないし(3)に記載のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶および結着樹脂を溶媒に分散および溶解させた塗布液を用いて、導電性基体上、または、導電性基体上に形成された電荷輸送層上、

に塗布することにより形成されたものであることを特徴とする(5)に記載の電子写真感光体である。

【0016】(7) 塗布液中の固形分濃度が、 $5.0 \sim 10.0$ 重量%であることを特徴とする(6)に記載の電子写真感光体である。

(8) 電荷発生層の厚さが、 $0.10 \sim 0.50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする(5)ないし(7)に記載の電子写真感光体である。

【0017】(9) 電子写真感光体と、該電子写真感光体を帯電させる帯電手段と、該帯電された電子写真感光体を像様露光し、電子写真感光体表面に静電潜像を形成する露光手段と、該静電潜像を現像してトナー像を得る現像手段と、該トナー像を記録材に転写する転写手段と、を有する電子写真装置において、前記帯電手段が前記電子写真感光体に帯電部材を接触させて帯電させる構成であり、前記電子写真感光体が、導電性支持体上に、電荷発生層および電荷輸送層を積層してなり、前記電荷発生層中に(1)ないし(3)に記載のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶を含有することを特徴とする電子写真装置である。

【0018】(10) 電荷発生層が、(1)ないし

(3)に記載のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶および結着樹脂を溶媒に分散および溶解させた塗布液を用いて、導電性基体上、または、導電性基体上に形成された電荷輸送層上、に塗布することにより形成されたものであることを特徴とする(9)に記載の電子写真装置である。

【0019】(11) 塗布液中の固形分濃度が、 $5.0 \sim 10.0$ 重量%であることを特徴とする(10)に記載の電子写真装置である。

(12) 電荷発生層の厚さが、 $0.10 \sim 0.50 \mu\text{m}$ であることを特徴とする(9)ないし(11)に記載の電子写真装置である。

(13) 帯電手段において、直流電圧を電子写真感光体に印加することを特徴とする(9)ないし(12)に記載の電子写真装置である。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【本発明のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶】前述の如く、II型のクロロガリウムフタロシアニン結晶は、CuK $\alpha$ 特性X線に対するブラッグ角度( $2\theta \pm 0.2^\circ$ )の少なくとも $7.4^\circ$ 、 $16.6^\circ$ 、 $25.5^\circ$ および $28.3^\circ$ に回折ピークを有する。また、本発明のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶は、分光吸収スペクトルの $774 \sim 780 \text{ nm}$ に吸収極大を有することを特徴とする。このように分光吸収スペクトルの $774 \sim 780 \text{ nm}$ に吸収極大を有するII型のクロロガリウムフタロシアニン結晶は、理由は明らかではないが、分散性が良好であり、凝集が生じにくく、BET法

における比表面積（以下、「BET比表面積」という場合がある。）の大きなものを得ることができる。

【0021】〔本発明のII型クロロガリウムフタロシアン結晶の製造〕本発明のII型クロロガリウムフタロシアン結晶は、I型クロロガリウムフタロシアン結晶を原料として得ることができる。ここで、I型クロロガリウムフタロシアン結晶とは、CuK $\alpha$ 特性X線に対するブラッグ角度（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の $27.1^\circ$ に回折ピークを有するものである。

【0022】本発明において、II型クロロガリウムフタロシアン結晶の原料として使用されるI型クロロガリウムフタロシアン結晶は、公知の方法によって合成される。例えば、1,3-ジイミノイソインドリンを三塩化ガリウムと有機溶剤中で加熱縮合させるジイミノイソインドリン法、フタロニトリルと三塩化ガリウムとを加熱融解または有機溶剤の存在下で加熱するフタロニトリル法、無水フタル酸と尿素および三塩化ガリウムとを加熱融解または有機溶剤の存在下で加熱するワイラー法等により合成することができる。このとき使用する有機溶剤としては、 $\alpha$ -クロロナフタレン、 $\beta$ -クロロナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルエタン、エチレングリコール、ジアルキルエーテル、キノリン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、ジクロロベンゼン、ジクロロトルエン等の反応不活性な高沸点溶剤が望ましい。また、加熱縮合温度は $130 \sim 220^\circ\text{C}$ 、好ましくは $140 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲が選択される。上記の方法により合成されたI型クロロガリウムフタロシアン結晶は、CuK $\alpha$ 特性X線に対するブラッグ角度（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の $27.1^\circ$ に強い回折ピークを有している。

【0023】I型クロロガリウムフタロシアン結晶は、乾式粉碎によって微粒化される。この乾式粉碎に使用される装置としては、振動ミル、自動乳鉢、サンドミル、ダイノミル、スエコミル、コボールミル、アトライター、遊星ボールミル、ボールミル等が挙げられる。乾式粉碎した後のクロロガリウムフタロシアン結晶の一次粒子径は、粉碎時間や回転数、メディアのサイズ、顔料／メディア比等の粉碎条件により調整する。本発明のII型クロロガリウムフタロシアン結晶を、電子写真装置の感光体の電荷発生層に、電荷発生物質として用いる場合には、前記一次粒子径は、 $0.05 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.03 \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。一次粒子径が $0.05 \mu\text{m}$ より大きいと、暗減衰が増加したり分散性が低下して画質低下の原因となる。

【0024】次に、乾式粉碎された後のクロロガリウムフタロシアン結晶は、溶剤の存在下で攪拌処理が行われる。この攪拌処理は、メディアを用いることなく攪拌混合することが一つの特徴である。メディアを使用しないため、メディアの摩耗粉によるコンタミネーションが発生することがなく、黒点白点等の画質欠陥が生じない。攪拌処理に使用可能な溶剤としては、ベンジルアル

コール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、モノクロロベンゼン、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルリン酸トリアミド、スルホラン、ジメチルスルホキシド、水又はこれらの混合溶剤等が挙げられる。上記攪拌処理によって、CuK $\alpha$ 特性X線に対するブラッグ角度（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の少なくとも $7.4^\circ$ 、 $16.6^\circ$ 、 $25.5^\circ$ および $28.3^\circ$ に回折ピークを有する、即ちII型のクロロガリウムフタロシアン結晶を得ることができる。

【0025】上記攪拌処理は、溶剤とクロロガリウムフタロシアン結晶の混合液の温度が、溶剤の凝固点 $\sim 30^\circ\text{C}$ の範囲、好ましくは $0 \sim 25^\circ\text{C}$ の範囲で行われる。上記条件の攪拌処理を行うことにより、分光吸収スペクトルが $774 \sim 780 \text{ nm}$ の範囲に吸収極大を有する本発明のII型クロロガリウムフタロシアン結晶を得ることができる。前記混合液の温度がそれより高温になると、得られる結晶粒子は、粗大に成長してしまうため、暗減衰が増加するとともに塗布液中における分散性が低下し、分光吸収スペクトルの吸収極大波長は、 $774 \text{ nm}$ 未満にシフトする。一方、前記混合液の温度が溶剤の凝固点より低温になると、溶剤が凍結して攪拌不能になる。従って、前記混合液の温度は上記の範囲に設定することが好ましい。クロロガリウムフタロシアン結晶と溶剤との混合割合は、特に制限されないが、攪拌効率の観点から考えると、 $1:5 \sim 1:100$ の範囲が好ましい。

【0026】また、上記攪拌処理の攪拌時間は、混合液の温度によって任意に選択されるが、 $1 \sim 100$ 時間、好ましくは $5 \sim 50$ 時間の範囲である。1時間より攪拌時間が短いと、上記クロロガリウムフタロシアン結晶への変換が不十分となり、そのために結晶性が低下するとともに、塗布液がゲル化しやすくなる。このときの分光吸収スペクトルの吸収極大波長は、 $780 \text{ nm}$ より大きくなる。一方、攪拌時間を長くすると、結晶粒子が粗大に成長するため、塗布液中における分散性が低下し、塗布液の経時安定性が悪化して、ポットライフが短くなる等の不具合を生じる。このように分散性が低下したクロロガリウムフタロシアン結晶を電子写真装置の感光体の電荷発生層に、電荷発生物質として用いると、黒点、白点等の画質欠陥を生じる。また、このときの分光吸収スペクトルの吸収極大波長は、 $774 \text{ nm}$ 未満にシフトする。

【0027】本発明において、攪拌処理に使用する攪拌装置としては、短時間に槽内全体を均一な混合液に攪拌できるものを選択することが理想的である。また、攪拌槽としては、底部にクロロガリウムフタロシアン結晶が滞留しないような曲面を有するものを用いることが好ましく、また、側面には邪魔板を設置し、対流が激しく

起こるようにすることが好ましい。攪拌装置の攪拌翼には、上下に対流を起こす形状のものが好ましい。攪拌速度は10～1,000rpmの範囲が好ましく、より好ましくは20～500rpmの範囲である。攪拌は、高速にして攪拌効率を高くすると、溶剤中のクロロガリウムフタロシアン結晶の濃度局在がなくなり、バラツキが防止されて、得られる結晶の品質安定化に寄与することができる。しかし、あまり攪拌を高速にし過ぎると、攪拌開始直後の混合液の粘度上昇により、攪拌モータへの負荷が上昇する為好ましくない。

【0028】上記攪拌処理により得られたクロロガリウムフタロシアン結晶をろ過して溶剤を分離（ろ取）し、次に適当な溶剤で洗浄した後、まず90℃以下の温度で第一の乾燥処理を行い、さらに100～200℃の温度で第二の乾燥処理を行うことによって、本発明のクロロガリウムフタロシアン結晶を製造することができる。上記ろ過および洗浄に使用できる装置としては公知のろ過装置、洗浄装置を用いることができる。また、洗浄に使用できる溶剤としては、上記攪拌処理に使用する溶剤の他、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、メチルエチルケトン、アセトン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸nブチル、塩化メチレン、クロロホルム、水およびこれらの混合物等が挙げられる。上記乾燥処理で使用できる乾燥装置としては、乾燥装置内を減圧できる装置が好ましく、さらにクロロガリウムフタロシアン結晶を攪拌および／または振動をさせながら加熱乾燥するタイプのものが好ましい。また、第一の乾燥処理と第二の乾燥処理で用いる乾燥装置は同一でも異なる装置でも良い。

【0029】以上のように乾燥を二段階で行うことによって、結晶粒子の凝集を防ぐとともに、感光体に要求される感度への合わせ込みを可能にすることができる。第一の乾燥処理は、洗浄後のクロロガリウムフタロシアン結晶の残留溶剤を除去するための処理であり、90℃以下の温度が好ましく、より好ましくは40～80℃の温度である。温度が40℃より低くなると乾燥効率が低下し、90℃を超えると溶剤の蒸発速度が速すぎるためにクロロガリウムフタロシアン結晶が凝集し易く、分散性を低下させるとともに、画質欠陥の原因となる。

【0030】一方、第二の乾燥処理は感度を制御するための処理であり、100～200℃の温度範囲で処理することができ、温度を高くする程、低感度化することができる。温度が100℃より低いと感度調整効果がなくなってしまう、200℃を超えると結晶の凝集や結晶型の転移が起こるため好ましくない。また、乾燥処理時間を調整することによって、より精密な感度制御をすることも可能である。第二の乾燥処理によってクロロガリウムフタロシアン結晶の感度が制御できる理由としては、該結晶中に微量含有して増感剤として作用する不純物の含有量と結晶の凝集状態を、乾燥条件によって微妙

にコントロールすることが可能なためと考えられる。

【0031】上記の方法により製造されるクロロガリウムフタロシアン結晶は、CuK $\alpha$ 特性X線に対するブラッグ角度（ $2\theta \pm 0.2^\circ$ ）の少なくとも7.4°、16.6°、25.5°および28.3°に回折ピークを有し（即ち、II型であり）、かつ分光吸収スペクトルの774～780nmに吸収極大を有する。さらに、上記の方法により製造されるクロロガリウムフタロシアン結晶は、BET法による比表面積（以下、「BET比表面積」という。）が45m<sup>2</sup>/g以上のものを得ることができる。BET比表面積が45m<sup>2</sup>/g以上のクロロガリウムフタロシアン結晶は、これを溶媒に分散させた塗布液の分散性が高く、比較的高い固形分濃度の塗布液の調整が可能となる。なお、かかる分散性のより高いクロロガリウムフタロシアン結晶を得るためには、上記製造条件を調整することにより、BET比表面積を50m<sup>2</sup>/g以上に高めることが好ましい。

【0032】〔本発明のII型クロロガリウムフタロシアン結晶の用途〕以上の本発明のII型クロロガリウムフタロシアン結晶は、電子写真装置の感光体の感光層が電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離された積層構造である場合の、前記電荷発生層に、電荷発生物質として用いることができる。また、ディスプレイ用のフィルターに、近赤外線吸収剤として用いることができる。さらに、太陽電池に、光電変換材料として用いることも可能である。

【0033】〔電子写真感光体〕電荷発生層の電荷発生物質として、本発明のII型クロロガリウムフタロシアン結晶を用いた場合の電子写真感光体について説明する。電子写真感光体は、導電性基体上に、少なくとも電荷発生層と電荷輸送層とが積層された感光層が設けられてなる。該感光層の積層の順序としては、電荷発生層と電荷輸送層のいずれが基体側にあってもよい。また、必要に応じて、感光層と基体の間に下引き層を設けてもよい。

【0034】以下、上記電子写真感光体を各構成要素に分けて説明する。

#### 1. 導電性支持体

導電性支持体としては、従来から電子写真感光体の導電性支持体として使用されている如何なる素材も使用することができ、不透明または実質的に透明であるものが使用できる。例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼等の金属類、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼、金、白金、酸化銀、酸化インジウム、ITO等の薄膜を設けたプラスチックフィルム、ガラスおよびセラミックス等、あるいは導電性付与剤を塗布または含浸させた紙、プラスチックフィルム、ガラスおよびセラミックス等を挙げることができる。導電性基体の形状は、ドラム状、シート状、プレート状等、使用目的に合わせて適宜選択する



ことができる。

【0035】また、導電性支持体の表面は、必要に応じてかつ画質に影響のない範囲で、各種の処理を行うことができる。例えば、表面の酸化処理（陽極酸化処理等）、薬品処理、液体ホーニング、砂目立て等による粗面化処理や、その他薬品処理、着色処理等を行うことができる。導電性支持体表面の酸化処理や粗面化処理は、導電性支持体の表面を粗面化するのみならず、その上に塗布される層の表面をも粗面化し、露光用光源としてレーザー等の可干渉光源を用いた場合に問題となる導電性支持体表面および／または積層膜界面での正反射による干渉縞の発生を防止するという効果を発揮し得る。

#### 【0036】2. 電荷発生層

まず、本発明のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶を結着樹脂溶液とともに分散して製造される電荷発生層用塗布液について説明する。電荷発生層用塗布液は、電荷発生材料としての、本発明のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶と、結着樹脂溶液とにより構成される。本発明に使用される結着樹脂としては周知のもの、例えば、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエステル、ポリイミド、ポリエステルカーボネート、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、酢酸ビニル重合体又は共重合体、セルロースエステル又はエーテル、ポリブタジエン、ポリウレタン、フェノキシ、エポキシ、シリコン、フッ素樹脂等またはこれらの部分架橋硬化物を単独あるいは2種以上用いることができる。電荷発生材料と結着樹脂の配合（重量）比は、40：1～1：4、好ましくは20：1～1：2である。電荷発生材料の比率が高すぎると塗布液の安定性が低下し、一方、低すぎると光感度が低下する。

【0037】電荷発生層用塗布液の分散に使用される溶剤としては、結着樹脂を溶解するものの中から適宜選択することができる。また、分散手段としては、サンドミル、コロイドミル、アトライター、ボールミル、ダイノミル、高圧ホモジナイザー、アルティマイザー、超音波分散機、コボールミル、ロールミル等の装置が利用できる。

【0038】電荷発生層用塗布液の固形分濃度は、5.0～10.0重量%の範囲に調整される。固形分濃度が5.0重量%より低いと、電荷発生層の膜厚ムラが生じるため、出力した画像に濃度ムラが発生してしまう。また、10重量%を超えると所望の膜厚を得るべく塗布速度を遅くしなければならなくなり、電子写真感光体の生産性が低下してしまう。

【0039】電荷発生層用塗布液中のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶の体積平均粒径としては、0.10μm以下になるように分散条件をコントロールすることが好ましい。本発明のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶は、予め分散性が改善され、一次粒子径も小さいため、電荷発生層用塗布液とした時の体積平均粒径

が、従来の製法のものよりも小さく分散性に優れ、画質欠陥のない電子写真感光体の製造を可能にすることができる。

【0040】以上の電荷発生層用塗布液を、既述の導電性支持体上、もしくは該導電性支持体上に後述の電荷輸送層を設けた後の該電荷輸送層上に塗布することにより、電荷発生層を得ることができる。塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、カーテンコーティング法等を用いることができる。電荷発生層の膜厚は、0.10～0.50μmの範囲、好ましくは0.15～0.30μmの範囲である。0.10μmより薄いと、電荷発生層の膜厚ムラが生じ易くなり、0.50μmより厚いと環境変動の悪化や暗減衰の上昇といった問題を生じる。

【0041】本発明において、電子写真感光体は、上記II型クロロガリウムフタロシアニン結晶を用いて、上述の方法により製造された電荷発生層用塗布液を用いて製造することにより、感度を調節することができる。即ち、II型クロロガリウムフタロシアニン結晶の製造条件を調節して異なる感度の電荷発生材料を作製し、これら感度の違った電荷発生材料を適宜選択することにより、電子写真感光体の感度をコントロールすることができる。したがって、電荷発生層の膜厚を変えずに感度調整を行うことができ、膜厚が薄いために生じる濃度ムラや、逆に厚いために生じる暗減衰の増加、画質の低下等を防止することができる。さらに、接触帯電方式の電子写真装置においては、電荷発生層の膜厚をゴーストが発生しない条件のままで、感度調整が可能なため、膜厚が薄いために生じるネガ・ゴーストや、逆に厚いために生じるポジ・ゴースト等を防止して、画質欠陥のない鮮明な画質の画像を得ることができる。

#### 【0042】3. 電荷輸送層

電荷輸送層は、電荷輸送材料と結着樹脂により構成される。電荷輸送材料としては、例えば、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(m-トリル)ベンジジン、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド-2, 2-ジフェニルヒドラゾン、p-(2, 2-ジフェニルビニル)-N, N-ジフェニルアニリン等、公知のものが適宜使用できる。

【0043】結着樹脂には、例えば、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスチレン、ポリエステル、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ポリスルホン、ポリメタクリル酸エステル、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、ポリオレフィン等が用いられる。電荷輸送材料と結着樹脂の配合（重量）比は、5：1～1：5、好ましくは3：1～1：3である。電荷輸送材料の比率が高すぎると電荷輸送層の機械的強度が低下し、一方、低すぎると感度が低下するので、上記の範囲に設定するのが好ましい。また、電荷輸送材料が成膜性を有す

るものを用いる際には、上記結着樹脂は使用しなくてもよい。

【0044】電荷輸送層は、上記電荷輸送材料と結着樹脂とを適当な溶剤に溶解し、塗布することによって形成されるが、これらの塗布方法としては、上記の電荷発生層と同様の方法が用いられる。電荷輸送層の膜厚は、5～50 $\mu$ mの範囲であり、好ましくは10～40 $\mu$ mの範囲に形成することが好ましい。

【0045】4. 下引き層

既述の如く、必要に応じて、感光層と基体の間に下引き層を設けてもよい。下引き層は、基体からの不必要な電荷の注入を阻止するために有効なものであり、感光体の帯電性を向上させる作用を有している。さらに、感光層と基体との接着性を向上させる作用も有している。

【0046】〔電子写真装置〕以上の電子写真感光体は、従来のコロナ放電方式の帯電部材を用いる電子写真装置に適用することができ、また、接触帯電方式を利用した場合にも優れた特性を発揮する。

【0047】図1は、上記電子写真感光体を適用するに好ましい接触帯電方式の電子写真装置の概略の構成図である。1は感光体であって、上記電子写真感光体を用いる。感光体1の周囲には、感光体1を帯電させる帯電手段としての接触帯電方式の接触帯電部材2、該帯電された感光体1を像様露光し、感光体1表面に静電潜像を形成する露光手段としての露光装置4、静電潜像を現像してトナー像を得る現像手段としての現像装置5、トナー像を記録材に転写する転写手段としての転写装置6、クリーニング装置7および除電装置8が、感光体1の回転方向に順に設けられている。帯電部材2には、バイアス電源3から電圧が供給されるようになっている。なお、9は定着装置である。

【0048】上記接触帯電部材2は、感光体1表面に接触するように配置され、感光体1の回転に従動して回転し、バイアス電源3から電圧が感光体1に直接均一に印加されて、感光体1を所定の極性・電位に帯電させるものである。なお、印加する電圧は、直流電圧、交流電圧のいずれを用いてもよく、直流電圧に交流電圧を重ねさせた電圧を印加することも出来る。

【0049】上記接触帯電部材2を用いた電子写真装置において、電子写真プロセスの要求感度への感光体1の感度の合わせ込みを、従来のように電荷発生層の膜厚によって行った場合、感光体の電荷発生層の膜厚が薄いとネガ・ゴースト、膜厚が厚いとポジ・ゴーストが発生する傾向があり、プロセスの設計を困難なものにしていた。しかし、本発明のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶を電荷発生材料として用いた場合には、感光体1の感度を電荷発生層の膜厚によって調整するのではなく、電荷発生材料としてのII型クロロガリウムフタロシ

\* アニン結晶により調整するため、ゴーストの発生しない膜厚を選択することができ、他の電子写真特性に影響を与えることなく、電子写真プロセスの要求感度にコントロールすることが可能である。

【0050】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、文中「部」とあるのは、特に断りのない限り「重量部」を意味する。

【0051】〔微粒化されたクロロガリウムフタロシアニン結晶の合成〕

(工程1) I型クロロガリウムフタロシアニン結晶の合成

1, 3-ジイミノイソインドリン30部、三塩化ガリウム9, 1部をジメチルスルホキシド230部中に入れ、160℃において4時間反応させた。次に、生成物をろ別してジメチルスルホキシドで洗浄後、さらにイオン交換水で洗浄し、得られた湿ケーキを80℃において24時間真空乾燥させることにより、I型クロロガリウムフタロシアニン結晶28部を得た。

20 【0052】(工程2) I型クロロガリウムフタロシアニン結晶の微粒化

工程1で得られたI型クロロガリウムフタロシアニン結晶20部を、直径5mmのアルミナ製ビーズ400部とともにアルミナ製ボットに入れた。これを振動ミル(MB-1型、中央化工機社製)に装着し、180時間乾式粉碎して一次粒子径が0.02 $\mu$ mのクロロガリウムフタロシアニン結晶18部を得た。

【0053】〔II型のクロロガリウムフタロシアニン結晶の合成〕

30 製造例1

上記「微粒化されたクロロガリウムフタロシアニン結晶の合成」で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶5部と、ジメチルスルホキシド(凝固点18.4℃)500部とを、傾斜パドル型攪拌翼および邪魔板を設けた恒温装置付きの攪拌槽に入れて、混合液温度24℃において24時間に亘り攪拌速度250rpmで攪拌し、ろ過乾燥機(タナベウィルテック社製)を用いてろ過した後、イオン交換水で洗浄し、さらに、攪拌しながら第一の乾燥処理として80℃において24時間真空乾燥した。次に、第二の乾燥として150℃で5時間真空乾燥することにより、CuK $\alpha$ 特性X線に対するブラッグ角度(2 $\theta$ ±0.2°)の少なくとも7.4°、16.6°、25.5°および28.3°に回折ピークを有するII型のクロロガリウムフタロシアニン結晶4.7部を得た。なお、図2に当該X線回折スペクトルを示す。なお、当該X線回折スペクトルの測定は、粉末法によりCuK $\alpha$ 特性X線を用いて以下の条件で行った。

【0054】

使用測定器 : 理学電機社製X線回折装置RAD-Bシステム  
X線管球 : Cu

管電流 : 30 mA  
 スキャン速度 : 2 deg. / min  
 サンプリング間隔 : 0.01 deg.  
 スタート角度 ( $2\theta$ ) : 5 deg.  
 ストップ角度 ( $2\theta$ ) : 35 deg.  
 ステップ角度 ( $2\theta$ ) : 0.01 deg.

【0055】また、このクロロガリウムフタロシアン結晶を酢酸-n-ブチル溶媒とともに超音波洗浄機(DTH-8210型、ヤマト科学社製)を使用して超音波処理し、この分光吸収スペクトルを紫外可視分光測定器(U-4000型、日立製作所社製)を用いて測定したところ、777 nmに吸収極大を有していた(図3)。また、BET式の比表面積測定器(フローソープ2300、島津製作所社製)を用いて測定したBET比表面積は55.0 m<sup>2</sup> / gであった。

#### 【0056】製造例2

製造例1において、攪拌処理の混合液温度を20℃と変更したこと以外は、製造例1と同様にしてII型クロロガリウムフタロシアン結晶を製造した。得られたII型クロロガリウムフタロシアン結晶のX線回折スペクトルは、製造例1と同様のスペクトルを示した。また、製造例1と同様に分光吸収スペクトルの吸収極大波長およびBET比表面積を測定したところ、それぞれ777 nm、および58.2 m<sup>2</sup> / gであった。

#### 【0057】製造例3

製造例1において、攪拌処理の混合液温度を28℃と変更したこと以外は、製造例1と同様にしてII型クロロガリウムフタロシアン結晶を製造した。得られたII型クロロガリウムフタロシアン結晶のX線回折スペクトルは、製造例1と同様のスペクトルを示した。また、製造例1と同様に分光吸収スペクトルの吸収極大波長およびBET比表面積を測定したところ、それぞれ774 nm、および46.2 m<sup>2</sup> / gであった。

#### 【0058】比較製造例0

製造例1において、攪拌処理の混合液温度をジメチルスルホキシドの凝固点(18.4℃)より低い10℃に変更して行ったが、ジメチルスルホキシドが凝固して攪拌できなくなってしまい、その後の工程を行うことができなかった。

#### 【0059】比較製造例1

製造例1において、攪拌処理の混合液温度を45℃に変更したこと以外は、製造例1と同様にしてクロロガリウムフタロシアン結晶を製造した。得られたクロロガリウムフタロシアン結晶のX線回折スペクトルは、製造例1と同様のスペクトルを示した。また、製造例1と同様に分光吸収スペクトルの吸収極大波長およびBET比表面積を測定したところ、それぞれ772 nm、および39.0 m<sup>2</sup> / gであった。

#### 【0060】製造例4

前記「微粒化されたのクロロガリウムフタロシアン結

晶の合成」で得られたクロロガリウムフタロシアン結晶5部と、ベンジルアルコール(凝固点-15.2℃)500部とを、製造例1で用いた攪拌槽に入れて、混合液温度5℃において24時間に亘り攪拌速度200 rpmで攪拌した後、セラミック・フィルター(モノリス型セラミック膜フィルター、日本ガイシ社製)を使用して酢酸エチルによりろ過洗浄を行い、さらに、振動流動式真空乾燥機(VFD型、玉川マシナリー社製)を用いて第一の乾燥処理として80℃において24時間真空乾燥した。次に、第二の乾燥として150℃で5時間真空乾燥することにより、II型クロロガリウムフタロシアン結晶4.7部を得た。得られたII型クロロガリウムフタロシアン結晶のX線回折スペクトルは、製造例1と同様のスペクトルを示した。また、製造例1と同様に分光吸収スペクトルの吸収極大波長およびBET比表面積を測定したところ、それぞれ779 nm、および62.6 m<sup>2</sup> / gであった。

#### 【0061】製造例5

製造例4において、第二の乾燥処理の条件を110℃で5時間と変更したこと以外は、製造例4と同様にしてII型クロロガリウムフタロシアン結晶を製造した。得られたII型クロロガリウムフタロシアン結晶のX線回折スペクトルは、製造例1と同様のスペクトルを示した。また、製造例1と同様に分光吸収スペクトルの吸収極大波長およびBET比表面積を測定したところ、それぞれ780 nm、および65.3 m<sup>2</sup> / gであった。

#### 【0062】製造例6

製造例4において、第二の乾燥処理の条件を190℃で5時間と変更したこと以外は、製造例4と同様にしてII型クロロガリウムフタロシアン結晶を製造した。得られたII型クロロガリウムフタロシアン結晶のX線回折スペクトルは、製造例1と同様のスペクトルを示した。また、製造例1と同様に分光吸収スペクトルの吸収極大波長およびBET比表面積を測定したところ、それぞれ774 nm、および46.9 m<sup>2</sup> / gであった。

#### 【0063】製造例7

製造例4において、第二の乾燥処理の条件を190℃で1時間と変更したこと以外は、製造例4と同様にしてII型クロロガリウムフタロシアン結晶を製造した。得られたII型クロロガリウムフタロシアン結晶のX線回折スペクトルは、製造例1と同様のスペクトルを示した。また、製造例1と同様に分光吸収スペクトルの吸収極大波長およびBET比表面積を測定したところ、それぞれ775 nm、49.7 m<sup>2</sup> / gであった。

## 【0064】比較製造例2

製造例4において、第二の乾燥処理の条件を90℃で24時間と変更したこと以外は、製造例4と同様にしてクロロガリウムフタロシアニン結晶を作製し、比較製造例2とした。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の分光吸収スペクトルの吸収極大波長および比表面積は、それぞれ781nm、68.7m<sup>2</sup>/gであった。

## 【0065】比較製造例3

製造例4において、第二の乾燥処理の条件を240℃で1時間に変更したこと以外は、製造例4と同様にしてII型クロロガリウムフタロシアニン結晶を製造した。得られたII型クロロガリウムフタロシアニン結晶のX線回折スペクトルは、製造例1と同様のスペクトルを示した。また、製造例1と同様に分光吸収スペクトルの吸収極大波長およびBET比表面積を測定したところ、それぞれ771nm、35.1m<sup>2</sup>/gであった。

## 【0066】比較製造例4

製造例4において、第二の乾燥処理を行わなかったこと以外は、製造例4と同様にしてII型クロロガリウムフタロシアニン結晶を製造した。得られたII型クロロガリウムフタロシアニン結晶のX線回折スペクトルは、製造例1と同様のスペクトルを示した。また、製造例1と同様に分光吸収スペクトルの吸収極大波長およびBET比表面積を測定したところ、それぞれ785nm、68.8m<sup>2</sup>/gであった。

## 【0067】比較製造例5

作製製造例4において、第一の乾燥処理を行わなかったこと以外は、実施製造例4と同様にしてII型クロロガリウムフタロシアニン結晶を製造した。得られたII型クロロガリウムフタロシアニン結晶のX線回折スペクトルは、製造例1と同様のスペクトルを示した。また、製造例1と同様に分光吸収スペクトルの吸収極大波長およびBET比表面積を測定したところ、それぞれ772nm、37.9m<sup>2</sup>/gであった。

## 【0068】【電子写真感光体の実施例および比較例】

## 実施例1

ポリビニルブチラル樹脂（エスレックBM-1、積水化学工業社製）8部をn-ブチルアルコール152部に溶解させた溶液に、トリブトキシジルコニウムアセチルアセトネートの50%トルエン溶液（商品名：ZC-540、松本交商社製）100部、γ-アミノプロピトリエトキシシラン（商品名：A1100、日本ユニカー社製）10部およびn-ブチルアルコール130部を混合した溶液を、前述のポリビニルブチラル樹脂溶液に加え攪拌して、下引き層用の塗布液を作製した。この下引き層用の塗布液を50μm厚のアルミニウムシート上に浸漬塗布し、150℃において10分間加熱乾燥し、1.0μm厚の下引き層を形成した。

【0069】一方、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体（VMCH、ユニオンカーバイド社製）4部

を酢酸-n-ブチル100部に溶解させた溶液と前記製造例1で得たII型クロロガリウムフタロシアニン結晶4部を混合し、ガラスビーズとともに、12時間ダイノミルで分散し、酢酸-n-ブチルで希釈して固形分濃度7.0重量%の電荷発生層形成用塗布液を調製した。得られた塗布液を前記下引き層の上に浸漬塗布し、100℃で10分間加熱乾燥し、0.25μm厚の電荷発生層を形成した。

【0070】次に、形成された電荷発生層の上に電荷輸送層を形成した。即ち、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミン4部を電荷輸送材料とし、ポリカーボネートZ樹脂6部とともに、モノクロロベンゼン40部に溶解させ、得られた溶液を浸漬塗布装置によって、前記電荷発生層上に塗布し、120℃で40分間加熱乾燥して、20μm厚の電荷輸送層を形成し、電子写真感光体A-1aを作製した。一方、湿式ホーニング処理により中心線平均粗さRaが0.15μmとなるように粗面化した直径30mm×長さ253mmのアルミニウムパイプの表面に、上記と同様にして下引き層、電荷発生層、電荷輸送層を順次形成し、画質評価用の電子写真感光体ドラムA-1bを作製した。

## 【0071】・電子写真特性の評価

得られた電子写真感光体の電子写真特性を評価するために、下記の測定を行った。静電複写紙試験装置（EPA8200：川口電機社製）を用いて、25℃、50%RHの環境下において、-5.0kVのコロナ放電により電子写真感光体A-1a、A-2a、A-3aおよびB-1aをそれぞれ負帯電させた後、干渉フィルターを用いて780nmに分光したハロゲンランプ光を、各電子写真感光体表面上において5.0μW/cm<sup>2</sup>になるように調整して照射した。そのときの初期表面電位V<sub>0</sub>（V）とV<sub>0</sub>の1/2になるまでの半減露光量E<sub>1/2</sub>（μJ/cm<sup>2</sup>）、露光から10秒後の残留電位V<sub>R</sub>（V）および1秒間暗中に放置した時の初期電位の暗減衰率DDR（%）を測定した。

【0072】また、上記電子写真感光体ドラムA-1b、A-2b、A-3bおよびB-1bを、接触帯電方式により直流電圧を電子写真感光体に印加する手段を有する小型プリンター（PR1000、日本電気社製）に装着して、画質の評価を行った。この時の帯電部材としては、5mmφの18-8ステンレス鋼シャフトの外周に、過塩素酸リチウム0.5%を加えて弾性を持たせたポリエーテル系ポリウレタンゴムよりなる弾性層を15mmφになるように形成し、その表面に樹脂層として0.001%のメチルフェニルシリコンレベリング剤を添加したポリエステル系ポリウレタンエマルジョン樹脂溶液からなる塗布液を浸漬塗布により塗布し、120℃で20分間乾燥して厚さ20μmの被覆層を形成したロール型帯電部材を用いた。結果を下記表1に示す。

## 【0073】実施例2

実施例1において、電荷発生材料として使用する製造例1で得たII型クロロガリウムフタロシアニン結晶に代えて、製造例2で得たII型クロロガリウムフタロシアニン結晶を使用したこと以外は、実施例1とすべて同様にして、電子写真感光体A-2a、および電子写真感光体ドラムA-2bを作製した。得られた電子写真感光体A-2a、および電子写真感光体ドラムA-2bを用いて、実施例1と同様にして評価を行った。結果を下記表1に示す。

## 【0074】実施例3

実施例1において、電荷発生材料として使用する製造例1で得たII型クロロガリウムフタロシアニン結晶に代えて、製造例3で得たII型クロロガリウムフタロシアニン結晶を使用したこと以外は、実施例1とすべて同様にして、電子写真感光体A-3a、および電子写真感光体ドラムA-3bを作製した。得られた電子写真感光体A-3a、および電子写真感光体ドラムA-3bを用いて、実施例1と同様にして評価を行った。結果を下記表1に示す。

感 光 体	電荷発生材料	攪拌処理 の混合液 温度 (°C)	比表面積 値 (m <sup>2</sup> /g)	分光波長 極大吸収 波長 (nm)	感光体No.	感光体特性				
						V0 (V)	E1/2 (μJ/cm <sup>2</sup> )	VR (V)	DDR (%)	画 質
実施例1	製造例1	24	55.0	776	A-1	-490	0.88	-68	5.8	良好
実施例2	製造例2	20	58.2	777	A-2	-497	0.86	-63	3.1	非常に良好
実施例3	製造例3	28	46.2	774	A-3	-481	0.84	-69	8.5	良好
比較例1	比較製造例1	45	39.0	772	B-1	-475	0.71	-84	15.5	黒点発生

## 【0077】実施例4～7

実施例1において、電荷発生材料として使用する製造例1で得たII型クロロガリウムフタロシアニン結晶に代えて、それぞれ製造例4～7で得たII型クロロガリウムフタロシアニン結晶を使用し、酢酸-n-ブチルでの希釈量を調整して、電荷発生層形成用塗布液の固形分濃度を8.0重量%、電荷発生層の膜厚を0.30μmとしたこと以外は、実施例1とすべて同様にして、電子写真感光体A-4a～A-7a、および電子写真感光体ドラムA-4b～A-7bを作製した。

【0078】得られた電子写真感光体A-4a～A-7a、および電子写真感光体ドラムA-4b～A-7bを用いて、実施例1と同様にして評価を行った。なお画質評価については、それぞれの電子写真感光体ドラムA-4b～A-7bの感度が異なり、同等比較が困難なため、感度の調整を行うために、プリンターの露光量を調整して、最適な状態でのプリント画質を評価した。これらの結果を下記表2に示す。

## 【0079】比較例2～5

実施例1において、電荷発生材料として使用する製造例1で得たII型クロロガリウムフタロシアニン結晶に代

\* ラムA-3bを作製した。得られた電子写真感光体A-3a、および電子写真感光体ドラムA-3bを用いて、実施例1と同様にして評価を行った。結果を下記表1に示す。

## 【0075】比較例1

実施例1において、電荷発生材料として使用する製造例1で得たII型クロロガリウムフタロシアニン結晶に代えて、比較製造例1で得たクロロガリウムフタロシアニン結晶を使用したこと以外は、実施例1とすべて同様にして電子写真感光体B-1a、および電子写真感光体ドラムB-1bを作製した。得られた電子写真感光体B-1a、および電子写真感光体ドラムB-1bを用いて、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

## 【0076】

## 【表1】

て、それぞれ比較製造例2～5で得たII型クロロガリウムフタロシアニン結晶を使用したこと以外は、実施例1とすべて同様にして、電子写真感光体B-2a～B-5a、および電子写真感光体ドラムB-2b～B-5bを作製した。得られた電子写真感光体B-2a～B-5a、および電子写真感光体ドラムB-2b～B-5bを用いて、実施例1と同様にして評価を行った。これらの結果を下記表2に示す。

## 【0080】比較例6

実施例1において、電荷発生材料として使用する製造例1で得たII型クロロガリウムフタロシアニン結晶に代えて、α型チタニルフタロシアニン結晶2部とβ型チタニルフタロシアニン結晶2部の混合結晶を使用したこと以外は、実施例1とすべて同様にして、電子写真感光体B-6a、および電子写真感光体ドラムB-6bを作製した。得られた電子写真感光体B-6a、および電子写真感光体ドラムB-6bを用いて、実施例1と同様にして評価を行った。これらの結果を表2に示す。

## 【0081】

## 【表2】

感光体	電荷発生材料	第二の乾燥の条件		比表面積 値 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	分光パルス 極大吸収 波長 (nm)	感光体No.	感光体特性				
		温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時 間 (h)				V0 (V)	E1/2 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	VR (V)	DOR (%)	面 質
実施例4	製造例4	150	5	62.6	779	A-4	-493	0.95	-75	4.9	非常に良好
実施例5	製造例5	110	5	65.3	780	A-5	-487	0.80	-65	4.2	良好
実施例6	製造例6	190	5	46.9	774	A-6	-489	1.43	-96	7.5	良好
実施例7	製造例7	190	1	49.7	775	A-7	-486	1.17	-69	7.3	良好
比較例2	比較製造例2	90	24	68.7	781	B-2	-495	0.60	-57	3.6	細線の太り
比較例3	比較製造例3	240	1	35.1	771	B-3	-479	2.27	-123	13.1	濃度低下
比較例4	比較製造例4	-	-	68.8	785	B-4	-492	0.60	-54	4.1	細線の太り
比較例5	比較製造例5	150	5	37.9	772	B-5	473	0.62	114	13.9	黒点発生
比較例6	混合結晶※	-	-	36.7	801	B-6	-471	0.75	-60	14.4	黒点発生

※:  $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン結晶2部と $\beta$ 型チタニルフタロシアニン結晶2部の混合結晶

#### 【0082】実施例8

実施例1において、電荷発生材料として使用する製造例1で得たII型クロロガリウムフタロシアニン結晶に代えて、製造例4で得たII型クロロガリウムフタロシアニン結晶を使用し、酢酸-n-ブチルでの希釈量を調整して、固形分濃度が9.0重量%の電荷発生層形成用塗布液を調製した。この電荷発生層形成用塗布液を用いて0.40 $\mu\text{m}$ 厚の電荷発生層を形成したこと以外は、実施例4とすべて同様にして、電子写真感光体A-8a、および電子写真感光体ドラムA-8bを作製した。得られた電子写真感光体A-8a、および電子写真感光体ドラムA-8bを用いて、実施例1と同様にして評価を行った。これらの結果を下記表3に示す。

#### 【0083】比較例7

実施例1において、電荷発生材料として使用する製造例

1で得たII型クロロガリウムフタロシアニン結晶に代えて、比較製造例4で得たII型クロロガリウムフタロシアニン結晶を使用し、酢酸-n-ブチルでの希釈量を調整して、固形分濃度10.5重量%の電荷発生層形成用塗布液を調製した。この電荷発生層形成用塗布液を用いて0.53 $\mu\text{m}$ 厚の電荷発生層を形成したこと以外は、比較例4とすべて同様にして、電子写真感光体B-7a、および電子写真感光体ドラムB-7bを作製した。得られた電子写真感光体B-7a、および電子写真感光体ドラムB-7bを用いて、実施例1と同様にして評価を行った。これらの結果を下記表3に示す。

#### 【0084】実施例9

実施例1において、電荷発生材料として使用する製造例1で得たII型クロロガリウムフタロシアニン結晶に代えて、製造例5で得たII型クロロガリウムフタロシアニン

23

結晶を使用し、酢酸-n-ブチルでの希釈量を調整して、固形分濃度が6.0重量%の電荷発生層形成用塗布液を調製した。この電荷発生層形成用塗布液を用いて0.11 $\mu$ m厚の電荷発生層を形成したこと以外は、実施例5とすべて同様にして、電子写真感光体A-9a、および電子写真感光体ドラムA-9bを作製した。得られた電子写真感光体A-9a、および電子写真感光体ドラムA-9bを用いて、実施例1と同様にして評価を行った。これらの結果を下記表3に示す。

#### 【0085】比較例8

実施例1において、電荷発生材料として使用する製造例1で得たII型クロロガリウムフタロシアニン結晶に代えて、比較例6で用いた $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン結晶2部と $\beta$ 型チタニルフタロシアニン結晶2部の混合結晶を使用し、酢酸-n-ブチルでの希釈量を調整して、固形分濃度4.5重量%の電荷発生層形成用塗布液を調製した。この電荷発生層形成用塗布液を用いて0.09 $\mu$ m厚の電荷発生層を形成したこと以外は、比較例6とすべて同様にして電子写真感光体B-8a、および電子写真感光体ドラムB-8bを作製した。得られた電子写真感光体B-8a、および電子写真感光体ドラムB-8bを用いて、実施例1と同様にして評価を行った。これらの結果を下記表3に示す。

【0086】

【表3】

10

20

30

40

24

感 光 体	電 荷 発 生 材 料	第二の乾燥の条件		電荷発生層塗布液の固形分濃度(重量%)	電荷発生層の膜厚( $\mu$ m)	分光スベクトル極大吸収波長(nm)	感光体%	感光体特性				
		温 度(°C)	時 間(h)					V0(V)	E1/2( $\mu$ J/cm <sup>2</sup> )	VR(V)	DOR(%)	画 質
実施例8	製造例4	150	5	9.0	0.40	779	A-8	-491	0.75	-59	6.9	良好
比較例7	比較製造例4	—	—	10.5	0.53	785	B-7	-482	0.49	-41	9.2	劣化・劣発生
実施例9	製造例5	110	5	6.0	0.11	780	A-9	-497	0.92	-64	3.7	良好
比較例8	混合結晶※	—	—	4.5	0.09	801	B-8	-482	0.91	-68	7.2	劣化・劣発生

※： $\alpha$ 型チタニルフタロシアニン結晶2部と $\beta$ 型チタニルフタロシアニン結晶2部の混合結晶

#### 【0087】

【発明の効果】本発明のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶は、電荷発生材料として感度の調整が広範囲で可能となり、樹脂分散液中の分散性に優れたものとなる。また、本発明のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶を電荷発生材料として用いた電子写真感光体は、感度の調整が広範囲で可能となり、樹脂分散液中の分散性に優れるとともに、良好な電子写真特性を有し、製造工程が簡単なためコスト・アップすることがない。またかかる電子写真感光体を使用し、接触帯電部材を用いる帯

50

電方式の電子写真装置は、濃度ムラ、ゴースト等の画像欠陥のない鮮明な画質の画像を得ることができるとともに、良好な電子写真特性を示すという優れた効果を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶を電荷発生材料として用いた電子写真感光体を適用するに好ましい接触帯電方式の電子写真装置の概略構成図である。

【図2】製造例1で得られた本発明のII型クロロガリウムフタロシアニン結晶のX線回折スペクトルである。

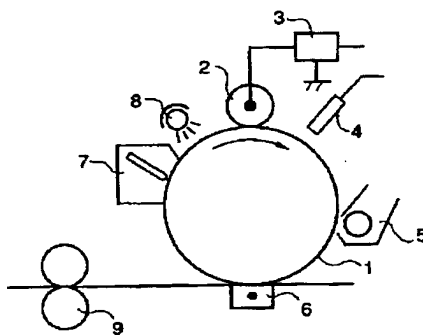
【図3】製造例1で得られた本発明のII型クロロガリウム

\* ムフタロシアニン結晶の分光吸収スペクトルである。

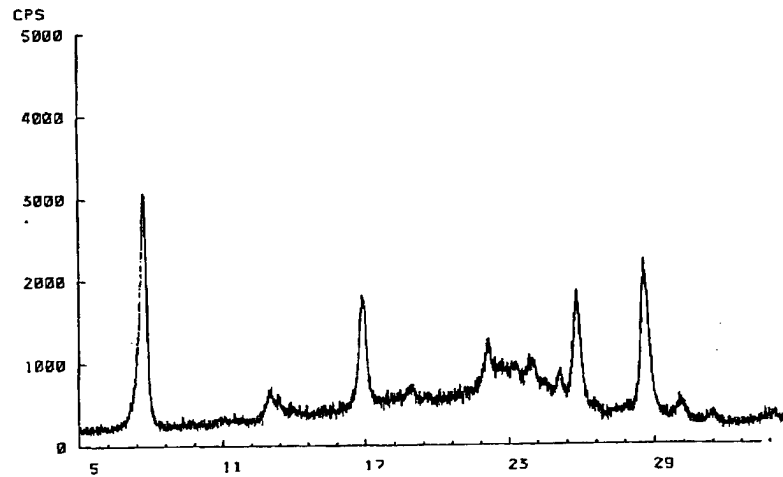
【符号の説明】

- 1：電子写真感光体
- 2：接触帯電部材
- 3：電源
- 4：露光装置
- 5：現像装置
- 6：転写装置
- 7：クリーニング装置
- 8：除電装置
- 9：定着装置

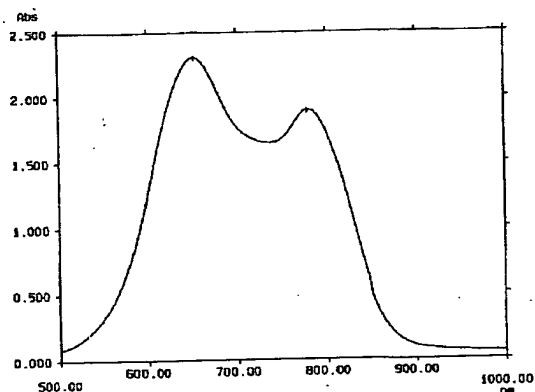
【図1】



【図2】



【図3】





フロントページの続き

(72)発明者 相田 美智子  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 五嶋 幸治  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 矢作 浩一  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

This Page Blank (uspto)